

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 837.881

N° 1.266.886

Classification internationale :

C 07 c

Perfectionnements apportés à la fabrication d'acide adipique.
Société dite : THE CHEMSTRAND CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 6 septembre 1960, à 14^h 30^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 5 juin 1961.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 28 de 1961.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 8 septembre 1959, sous le n° 838.629, aux noms de MM. Richard David CHAPMAN, Charles Russell CAMPBELL et Robert JOHNSON.)

La présente invention se rapporte à la production de l'acide adipique, et plus particulièrement à des perfectionnements dans les procédés à plusieurs temps pour la production de l'acide adipique. En d'autres termes, l'invention concerne la conservation ou la récupération de l'acide adipique dans des procédés, au cours de stades desquels, de l'acide adipique déjà formé est éliminé avec les matières indésirables, et est ainsi perdu pour le rendement final du procédé.

Un procédé usuel et industriel de production de l'acide adipique fait intervenir une série de stades comprenant :

1^o L'oxydation de cyclohexane avec de l'air conduisant à la production d'un produit de réaction intermédiaire;

2^o La séparation des matières indésirables de cet intermédiaire; et

3^o L'oxydation finale de la matière intermédiaire au moyen d'un agent oxydant fort, comme l'acide nitrique. Le produit intermédiaire, lorsque le cyclohexane n'ayant pas réagi a été éliminé, par exemple par une opération de purge des hydrocarbures, est composé principalement de cyclohexanol et de cyclohexanone; cependant, il peut contenir, et c'est généralement le cas, une proportion importante d'acide adipique, par exemple 10 % ou davantage, ainsi qu'une quantité notable d'acide adipique en puissance sous forme d'esters. En mélange avec cette matière intéressante, on trouve diverses impuretés indésirables qui sont en général, et de préférence, éliminées avant l'opération finale d'oxydation à l'acide nitrique. En général, ceci est réalisé au moyen d'une opération de rectification à la vapeur d'eau, qui est normalement effectuée dans une colonne de raffinage. Malheureusement, cette opération élimine aussi la plus grande partie de l'acide adipique présent dans le produit inter-

médiaire, et cet acide est définitivement perdu puisque la matière éliminée est en général brûlée comme déchet. Evidemment, ceci diminue énormément l'intérêt économique du procédé. Ainsi, il est important, au point de vue économique, que cette perte d'acide adipique soit supprimée ou réduite au minimum possible. En raison de la complexité du produit intermédiaire, l'obtention de ce résultat soulève des difficultés considérables, en particulier du fait que le coût de la technique de récupération doit être inférieur à la valeur de l'acide adipique récupéré. Grâce à la présente invention, le problème est résolu; et, en même temps, le procédé en retire d'autres avantages qui conduisent à un coût réduit et suppriment d'autres difficultés.

L'invention a donc pour objet un procédé de production de l'acide adipique dans lequel l'acide adipique produit au cours d'un processus chimique, vers le début de ce dernier, soit tel quel, soit sous forme à la fois d'acide et d'ester, est conservé ou récupéré pendant le processus au cours des stades intermédiaires.

L'invention a aussi pour objet un procédé de séparation et de récupération, sous forme d'acide adipique, de l'acide adipique et des esters de l'acide adipique contenus dans le produit de réaction de l'oxydation du cyclohexane, principalement en cyclohexanol et cyclohexanone, avec un gaz contenant de l'oxygène moléculaire.

Ce procédé de production de l'acide adipique permet d'une part de supprimer l'opération de rectification à la vapeur d'eau utilisé jusqu'ici pour séparer les matières indésirables du produit intermédiaire et, d'autre part, il améliore la qualité de ce produit intermédiaire, que l'on peut ensuite continuer à oxyder.

Grâce au procédé, objet de l'invention, l'efficacité de l'ensemble de l'opération de production de

Prix du fascicule : 1 NF

l'acide adipique, telle qu'elle est décrite ci-dessus, et le rendement en acide adipique, sont augmentés. Ce procédé est en outre d'un contrôle facile et présente des aspects économiques intéressants.

Il a semblé avantageux de présenter une description générale des différentes opérations du nouveau procédé de la présente invention, procurant les avantages décrits ici, avant d'entrer dans les détails de ces opérations.

D'une manière générale, et afin de conserver l'acide adipique présent dans le produit intermédiaire décrit ci-dessus, l'invention concerne une technique qui comprend essentiellement les cinq temps ou stades principaux suivants :

1^o Extraction aqueuse, dans des conditions hydrolytiques, du produit intermédiaire résultant de l'oxydation par l'air, bien connue, du cyclohexane pour obtenir un mélange de cyclohexanone et de cyclohexanol avant séparation du cyclohexane n'ayant pas réagi;

2^o Evaporation de l'extrait aqueux de manière à réduire sa teneur en eau à un faible pourcentage;

3^o Addition, à l'extrait ayant subi l'évaporation, d'un solvant organique du type formant avec l'eau un azéotrope à bas point d'ébullition;

4^o Distillation azéotropique du mélange résultant afin de réduire sa teneur en eau à environ 1 % en poids de la masse; et

5^o Réglage de la température du résidu solubilisé de la distillation azéotropique de manière à obtenir une précipitation sélective d'acide adipique sous forme cristalline. L'acide adipique récupéré est ensuite combiné avec le raffinat de l'extraction aqueuse à un moment approprié, si on le désire.

Le premier des cinq temps mentionnés, à savoir l'extraction aqueuse du produit intermédiaire obtenu par oxydation à l'air du cyclohexane, avant que le cyclohexane n'ayant pas réagi en soit séparé, a pour résultat la production d'un système à deux phases ou à deux couches, la couche inférieure étant la phase aqueuse et contenant la matière extraite et la phase supérieure contenant le cyclohexane n'ayant pas réagi et les produits d'oxydation. Pour l'application de cette invention, la couche supérieure est décantée ou prélevée de manière continue, et son traitement peut continuer en même temps que le traitement de la phase aqueuse.

A ce point, on désire attirer l'attention sur un avantage supplémentaire significatif et important de l'invention, en ce qui concerne la phase supérieure décantée. En effectuant l'extraction aqueuse avec soin et conformément à ce qui est exposé ici, il n'est plus nécessaire d'entraîner à la vapeur le produit immédiat après en avoir séparé le cyclohexane non oxydé. On a découvert que, en se conformant à ce qui est enseigné ici, on débarrasse

suffisamment le produit intermédiaire des matières indésirables pour qu'il puisse être soumis sans traitement supplémentaire à l'oxydation par l'acide nitrique.

On comprendra que cette invention prévoit l'utilisation de conditions, dans les temps successifs, qui tendent à la conservation de la plus grande quantité d'acide adipique, aux opérations présentant le moins de difficulté pour cette conservation, et à des opérations dans des conditions aussi peu onéreuses que possible. A cet effet, les meilleures conditions connues sont présentées ci-après; cependant, il est entendu que bien des modifications peuvent être apportées sans que l'on sorte du cadre de l'invention.

En détaillant davantage les conditions à utiliser pour effectuer l'extraction aqueuse du premier stade du nouveau procédé, le produit intermédiaire est soumis à des conditions qui, non seulement sont propres à séparer pratiquement la totalité de l'acide adipique et des autres matières indésirables du produit intermédiaire, mais qui conduisent en outre à l'hydrolyse des esters d'acide adipique formés au cours de l'oxydation initiale. Comme on l'a spécifié ci-dessus, on a découvert que ces esters d'acide adipique sont présents dans le produit intermédiaire en proportions notables, et que si ces esters ne sont pas hydrolysés et maintenus à l'état non estérifié pendant les temps successifs décrits ici, l'acide adipique sous forme estérifiée ne sera pas récupéré efficacement puisque ces esters ne seront pas précipités avec l'acide adipique au temps final de précipitation ou cristallisation. Alors que l'extraction de l'acide adipique et des autres matières solubles dans l'eau peut être réalisée à des températures dans l'intervalle d'environ 30 à environ 200°, on a trouvé que le but recherché consistant à purifier de manière pratiquement complète le produit intermédiaire et à hydrolyser de manière pratiquement complète l'acide adipique estérifié est atteint au mieux lorsqu'au moins le contact initial de l'eau avec le produit est réalisé à une température dans l'intervalle d'environ 120 à environ 165°, et sous les pressions concomitantes, dans un système fermé. Ces conditions de température et de pression coïncident heureusement avec celles dans lesquelles le produit intermédiaire est obtenu et, par conséquent, il n'est pas nécessaire de les ajuster. Avantageusement, quoique pas nécessairement, l'extraction aqueuse fait intervenir une technique d'extraction continue à contre-courant et à plusieurs étages, au moins deux étages étant proposés, quatre étages convenant en général, mais plus de quatre étages étant envisagés par l'invention chaque fois qu'il peut en résulter une amélioration notable. Comme on vient de le spécifier, le premier étage de l'opération d'extraction à plusieurs étages est de préférence réalisé à une température dans l'in-

tervalle d'environ 120 à environ 165°. Cependant, les étages suivants de l'opération d'extraction sont de préférence réalisés à des températures inférieures, bien qu'ils puissent être réalisés dans le même intervalle de température avec une perte possible de rendement dans le procédé. De préférence, on ne laisse pas tomber la température, dans les étages d'extraction suivants, au-dessous d'environ 40°, car des températures inférieures ne sont pas favorables à une extraction complète de l'acide adipique.

Afin de réduire au minimum le volume de la masse de matière à traiter, il est avantageux d'utiliser la plus faible proportion d'eau permettant d'atteindre les objectifs poursuivis. Evidemment, dans certaines limites, plus grande est la quantité d'eau utilisée et plus complète est l'élimination des matières du produit intermédiaire. Ainsi, il convient d'utiliser une quantité d'eau au moins suffisante pour réaliser la solubilité de l'acide adipique présent et de l'acide adipique formé par hydrolyse dans l'opération d'extraction. L'extrait aqueux résultant contenant l'acide adipique est séparé de la phase organique contenant surtout du cyclohexane, de la cyclohexanone et du cyclohexanol.

Le stade ou temps suivant d'évaporation (temps 2 spécifié ci-dessus) est simple et est réalisé dans des conditions convenables pour éliminer de l'extrait aqueux autant d'eau qu'il est commodément possible. De manière appropriée, l'évaporation est effectuée sous pression réduite, par exemple dans l'intervalle d'environ 100 à environ 400 mm de mercure, de préférence au voisinage de 200 mm, pression sous laquelle une évaporation suffisante se produit à environ 95° ou à une température inférieure. Ces conditions sont préférées afin de favoriser le maintien de l'acide adipique à l'état non estérifié, et d'assurer ainsi sa récupération. On a découvert que l'hydrolyse est normalement inversée aux températures supérieures à environ 95°. De manière appropriée, la teneur en eau du mélange est réduite à environ 5 % en poids ou moins, afin de faciliter le temps suivant de distillation azéotropique. Cependant, il est entendu que ce pourcentage n'est pas critique, et qu'il peut varier dans une certaine mesure.

Au résidu de l'opération d'évaporation, on ajoute une certaine quantité d'un solvant organique convenable pour la masse entière, conformément au temps 3 spécifié ci-dessus et on procède immédiatement à la distillation azéotropique pour effectuer une réduction supplémentaire de la teneur en eau. Avantageusement, la teneur en eau du résidu est ramenée à un intervalle de 2 à 3 %, et de préférence à 1 % ou moins; autrement, la cristallisation de l'acide adipique dans l'opération de cristallisation qui suit n'est pas réalisée de manière complète et favorable, car l'eau provoque

la rétention d'acide adipique dans la liqueur mère, cette rétention étant particulièrement indésirable aux températures élevées de cristallisation. Dans la mise en œuvre du procédé de cette invention, on peut utiliser n'importe quel solvant organique capable de dissoudre de manière pratiquement complète le résidu de l'opération d'évaporation, mais ne réagissant pas avec lui, et formant avec l'eau un mélange azéotropique tel que, par distillation azéotropique ultérieure, l'acide adipique présent se trouve concentré du fait de l'élimination importante d'eau. Evidemment, il est nécessaire que l'acide adipique ne soit pas soluble dans le solvant à la température de cristallisation utilisée. Les solvants organiques de ce genre qui peuvent être utilisés comprennent le 2-nitropropane, le 1-nitropropane, le nitro-éthane, le nitrométhane, le chloroformé, le tétrachlorure de carbone, etc., ou des mélanges convenables de ces corps. La proportion de solvant organique qui doit être utilisée n'a pas une importance essentielle et peut varier dans un domaine très large; cependant, il faut une proportion minimum, mais efficace, compatible avec le but poursuivi par l'emploi du solvant.

On peut procéder à la distillation azéotropique du résidu à des pressions dans l'intervalle d'environ 100 mm à environ 760 mm de mercure. Ici encore, cependant, il est avantageux de respecter les conditions qui empêchent la formation des esters de l'acide adipique comprenant les mono- et les di-esters. Par conséquent, sous les pressions inférieures, il est évident que l'on doit utiliser pour l'opération des températures peu élevées, qui seront de préférence bien au-dessous de 100°.

Dans le cinquième temps de la série, à savoir la cristallisation de l'acide adipique, le mélange restant de solvant et de résidu est refroidi à une température à laquelle l'acide adipique se cristallise en quantités économiques et récupérables. L'intervalle d'environ 25-40° est préféré. C'est une opération simple, que l'on effectue sans difficulté en un laps de temps relativement court. Ensuite, on sépare par filtration l'acide adipique de la liqueur, et on le lave.

Dans la mise en œuvre de l'invention décrite ici, l'opération initiale est l'oxydation du cyclohexane par l'air. En général, cette opération met en jeu une technique d'oxydation en phase liquide dans laquelle l'air est introduit dans une tour, un réacteur tubulaire, un autoclave ou l'équivalent. En général, on préfère l'autoclave et celui-ci est équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux pour l'élimination de l'eau. On utilise, pour les corps en réaction, un rapport d'alimentation calculé de manière à produire un pourcentage choisi de transformation du cyclohexane en cyclohexanol et en cyclohexanone. Ainsi qu'il est bien connu, le degré de transformation peut varier, comme

entre des procédés similaires mais spécifiquement différents, suivant la nature exacte des produits d'oxydation que l'on cherche à obtenir. La réaction est en général effectuée sous une pression d'environ 3,5 à 20 kg/cm² et à des températures dans l'intervalle d'environ 50 à 175°, en général aux environs de 150° qui est la température préférée. Bien que l'emploi d'un catalyseur ne soit pas indispensable, on utilise en général un catalyseur connu dans la technique, avec une préférence particulière pour les composés, solubles dans les hydrocarbures, de certains métaux comme le manganèse, le chrome, le vanadium, le cérium, le cuivre, le cobalt, etc. Les meilleurs résultats, cependant, sont obtenus avec les composés du cobalt solubles dans les hydrocarbures, comme le naphténate de cobalt.

En ce qui concerne cette invention, les conditions particulières utilisées dans l'oxydation initiale impliquant l'oxydation du cyclohexane par l'air peuvent varier, car la présente invention concerne surtout la séparation et la récupération de l'acide adipique résultant en proportions relativement faibles de l'opération d'oxydation par l'air. C'est-à-dire que les conditions d'oxydation par l'air peuvent être telles que la proportion de cyclohexanone par rapport au cyclohexanol, les produits désirés de l'opération d'oxydation par l'air, peut varier considérablement.

La description qui va suivre en regard du dessin annexé, donné à titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre comment l'invention peut être réalisée, les particularités qui ressortent tant du dessin que du texte faisant, bien entendu, partie de ladite invention.

Le dessin est un diagramme de circulation illustrant de manière schématique les opérations successives que comporte le procédé. Étant donné que les divers éléments de l'appareillage utilisé pour la mise en œuvre de l'invention peuvent être du type classique et sont bien connus, on s'y réfère en termes généraux sans essayer de décrire de manière spécifique chaque unité particulière ou chaque appareil.

En se reportant au dessin, on voit que la référence 6 désigne une chambre ou zone d'oxydation dans laquelle commence la production du produit intermédiaire. Dans cette zone, l'oxydation du cyclohexane par l'air se produit, et elle est effectuée dans un appareillage approprié, comme un autoclave comportant des moyens d'agitation et des moyens pour l'élimination de l'eau formée pendant la réaction d'oxydation, ou des autoclaves semblables agencés de manière à permettre une marche continue. La charge de cyclohexane stockée dans un réservoir 8 et acheminée vers la zone 6 par une conduite 10 peut être pure, ou elle peut être du cyclohexane de pétrole brut ou l'équivalent. La température maintenue dans l'autoclave

est de préférence de 120 à 165° et la pression y est maintenue, de préférence entre 3,5 et 20 kg/cm², les conditions, bien entendu, étant coordonnées de manière que le cyclohexane se trouve à l'état liquide et soit oxydé par l'oxygène moléculaire en un laps de temps raisonnable. Dans la pratique, la quantité voulue de cyclohexane est introduite dans l'autoclave et, dans les conditions qui viennent d'être spécifiées, elle est agitée vigoureusement pendant qu'un gaz contenant de l'oxygène moléculaire est introduit dans le cyclohexane agité. Pour des raisons économiques évidentes, l'air est, de préférence, la source d'oxygène moléculaire qui sert pour effectuer la réaction d'oxydation. Cependant, il y a lieu de noter que d'autres sources convenables d'oxygène moléculaire peuvent être utilisées. La réaction dans la zone 6, comme indiqué ci-dessus, conduit à la production du produit intermédiaire auquel la présente invention se rapporte particulièrement.

La référence 12 désigne, dans son ensemble, une unité d'extraction liquide-liquide qui peut être d'un type approprié quelconque, dans laquelle les phases varient de manière continue ou dans laquelle la variation est discontinue; cependant, l'unité d'extraction est, de préférence, une unité du type à traitement continu, à contre-courant et à plusieurs étages, dans laquelle, à chaque étage, la phase organique plus légère du système d'extraction liquide-liquide est normalement introduite au bas de la colonne, et la phase aqueuse plus lourde est introduite au sommet. De préférence, l'appareil comprend un agitateur mécanique pour assurer une meilleure extraction. Les étages sont en communication réciproque de manière que les couches qui se forment au-dessus et au-dessous des points d'entrée des deux liquides, comme résultat de l'agitation et de l'extraction, passent aux extrémités opposées des étages d'extraction suivants, et ainsi de suite jusqu'à ce que le dernier étage soit atteint. La construction et le fonctionnement de cet appareillage sont bien connus, et on ne pense pas qu'il soit nécessaire de le décrire davantage. L'objectif poursuivi par l'emploi de l'appareil étant de mettre le produit de la réaction d'oxydation du cyclohexane en contact intime avec de l'eau, et de séparer les deux phases résultantes. L'appareil d'extraction et la chambre d'oxydation sont en communication réciproque par une conduite 14.

La référence 16 désigne un évaporateur qui, de manière appropriée, peut être du type prévu pour un fonctionnement sous vide. L'évaporateur et l'appareil d'extraction sont en communication réciproque par deux conduites, à savoir les conduites 18 et 20. La conduite 18 sert à acheminer vers l'évaporateur 16 l'acide adipique qui se trouve dans l'extrait aqueux, c'est-à-dire la couche inférieure du dernier étage de l'unité d'extraction 12

et la conduite 20 sert à ramener le distillat de l'évaporateur, c'est-à-dire l'eau, pour emploi éventuel dans l'unité d'extraction. De l'eau supplémentaire, ou d'appoint, peut être fournie à l'unité d'extraction par une conduite 22 chaque fois que c'est nécessaire.

La référence 24 désigne une colonne de distillation azéotropique, ou appareil de déshydratation, qui est agencé de manière à recevoir l'extrait évaporé de l'évaporateur 16 par une conduite 26. Un solvant, capable de dissoudre cet extrait et de former un mélange azéotropique avec l'eau qu'il contient, est introduit par une conduite 28 dans la conduite 26 transportant l'extrait évaporé, après quoi le mélange résultant passe dans la colonne de distillation 24. Sortant en tête de la colonne de distillation, le distillat est envoyé par une conduite 30 dans un système 29 de récupération du solvant.

La référence 32 désigne une chambre ou un appareil de cristallisation, qui est construit de manière à recevoir de la zone de distillation azéotropique, par une conduite 34, le résidu contenant l'acide adipique, et à refroidir ce résidu de manière que l'acide adipique se précipite sous forme de cristaux. La référence 36 désigne un filtre pour recevoir la masse cristalline froide, ainsi que la liqueur-mère, en provenance du cristallisoir 32 par une conduite 38, et pour séparer la masse de la liqueur. La référence 40 désigne une conduite pour acheminer la liqueur-mère du filtre vers un système de récupération du solvant, et la référence 42 désigne une conduite par laquelle une quantité supplémentaire de liquide de lavage non solvant peut être acheminée vers le gâteau du filtre si on le désire.

La référence 44 désigne un réservoir de dissolution vers lequel le gâteau mouillé du filtre est acheminé à partir du filtre 36 par une conduite 46, de manière classique. La référence 48 désigne une conduite utilisée pour introduire de l'eau dans le réservoir de dissolution. La référence 50 désigne une colonne de distillation ou un concentrateur dans lequel la solution d'acide adipique formée dans le réservoir 44 arrive par une conduite 52, et où l'acide est concentré de manière appropriée, comme par évaporation. A partir de cette zone, le distillat de tête, qui est constitué surtout d'eau et d'un peu de solvant résiduel, est envoyé vers le système de récupération du solvant par une conduite 54.

Sur le dessin, le tableau de marche indique aussi une opération conduisant à l'élimination des hydrocarbures, surtout du cyclohexane, restant dans la couche organique du dernier étage de l'unité d'extraction 12. En se référant à cette partie du tableau de marche, on note que la référence 56 désigne une unité d'élimination des hydrocar-

bures, dans laquelle est envoyée, par une conduite 58, la couche organique du dernier étage de l'unité d'extraction. La référence 60 désigne une conduite prévue pour l'introduction de vapeur d'eau dans l'unité 56 d'élimination des hydrocarbures, et la référence 62 désigne une conduite pour recevoir en tête les matières éliminées. Comme les hydrocarbures éliminés sont composés principalement de cyclohexane, ils sont, en général, recyclés par une conduite 62 vers le réservoir 8 de stockage du cyclohexane. En sortant de l'unité 56, le mélange purifié, contenant du cyclohexanol et de la cyclohexanone, peut être envoyé à une colonne de raffinage supplémentaire 64 dans laquelle ce mélange est soumis à une distillation pour éliminer les impuretés indésirables, bien que ceci ne soit pas nécessaire. La référence 66 désigne la conduite de communication entre l'unité 56 et la colonne 64. Comme on l'a fait remarquer plus haut, un avantage important de la présente invention est le fait que l'emploi de la colonne de raffinage normalement utilisée et nécessaire pour des raisons de qualité, peut être supprimé. Par conséquent, lorsque l'unité d'extraction 12 est contournée et que l'acide adipique n'est pas récupéré conformément à la présente invention, on se rendra compte que le produit de la réaction d'oxydation du cyclohexane devrait passer, non seulement dans l'unité 56 d'élimination des hydrocarbures, dans laquelle la plus grande partie du cyclohexane n'ayant pas réagi serait éliminée, mais aussi dans la colonne de raffinage 64. Comme on l'a indiqué, ces deux temps sont nécessaires pour assurer un produit de pureté satisfaisante composé essentiellement de cyclohexanone et de cyclohexanol et qui est oxydé en acide adipique de manière bien connue, et dans ce cas, les queues de distillation sont envoyées aux déchets par une conduite 68 et le produit rafiné est renvoyé à la conduite 66.

Les queues de distillation de l'opération au cours de laquelle l'acide adipique est concentré davantage, cette opération se produisant dans la colonne 50, sont éventuellement envoyées dans le réservoir de stockage 72 de la cyclohexanone et du cyclohexanol. Ces queues de distillation sont combinées et mélangées avec le produit intermédiaire, composé principalement de cyclohexanone et de cyclohexanol. Comme on le voit sur la figure, ces deux matières sont de préférence combinées avant leur introduction dans le réservoir 72, et elles s'écoulent ensemble dans une conduite commune 74. En raison de ses caractéristiques de solubilité, l'acide adipique récupéré se dissout de manière pratiquement complète dans la phase organique. La couche aqueuse se trouvant dans le réservoir 72 est décantée, et l'eau est envoyée à l'évaporateur par une conduite 76. Comme on le désire, la phase organique peut être envoyée par une con-

duite 73 dans une unité d'oxydation (non représentée) où la cyclohexanone et le cyclohexanol sont oxydés tous deux en acide adipique. On se rendra compte que l'acide adipique récupéré selon la présente invention, et qui autrement aurait été perdu et éliminé du système, augmente le rendement total en acide adipique à partir du cyclohexane d'alimentation.

Les exemples suivants sont donnés afin d'illustrer davantage la présente invention et ses avantages, étant entendu qu'ils doivent être considérés seulement comme illustratifs et non comme limitatifs. A moins d'indications contraires, toutes les parties et tous les pourcentages sont exprimés en poids.

Exemple 1. — A partir de la chambre d'oxydation 6 fonctionnant avec un rapport air/charge de 0,24 et en utilisant du cyclohexane à 98 %, on fait arriver 1 000 g d'effluent à l'unité d'extraction 12, dans laquelle on le soumet à une extraction à contre-courant à trois étages, en introduisant 52,4 g d'eau par la conduite 22. Le premier étage de l'extraction est réalisé à la température de l'effluent, environ 150°; et les deux derniers étages à environ 50° l'un et l'autre. La couche supérieure organique de l'extraction, 946 g, est traitée de manière connue pour donner un mélange raffiné de cyclohexanone et cyclohexanol; comme indiqué ici, la couche organique est envoyée dans une conduite 58 et traverse ensuite une unité 56 d'élimination des hydrocarbures. En sortant de cette unité, la matière raffinée contenant la cyclohexanone et le cyclohexanol, est envoyée au stockage où elle est recombinée avec l'acide adipique récupéré. Les hydrocarbures éliminés, composés surtout de cyclohexane, sont récupérés pour des raisons économiques évidentes, et le cyclohexane est réutilisé. La couche inférieure aqueuse d'extraction (93,3 g) de l'étage final d'extraction, à partir de laquelle l'acide adipique doit être récupéré, est soutirée et envoyée dans l'évaporateur 16, où environ 95 % de l'eau est chassée avec les matières entraînables à la vapeur, sous une pression de 200 mm de mercure et à une température de base de 80°. Le produit de tête de l'évaporateur (conduite 20) est recyclé dans l'unité d'extraction. Le résidu pesant 36,8 g est mélangé avec 18,3 g de 2-nitropropane arrivant par la conduite 28, et acheminé vers l'appareil de déshydratation 24 dans lequel la teneur en eau est réduite à environ 1 % par distillation azéotropique sous une pression de 200 mm et à une température de 90° à la base de la colonne. Les queues de distillation provenant de cette opération et pesant 46,4 g sont envoyées dans le cristallisoir 32 où elles sont refroidies à environ 40°. La cristallisation de l'acide adipique se produit dans les cinq minutes environ. Les cristaux résultants d'acide adipique

sont filtrés et lavés avec 57 g de 2-nitropropane à la température ambiante qui est introduit dans la chambre du filtre par la conduite 42.

Le gâteau d'acide adipique mouillé (7,9 g) est mis en solution avec de l'eau qui entre en 43, et il est ensuite envoyé à une colonne de distillation dans laquelle le 2-nitropropane résiduel et l'eau sont éliminés. La solution contenant l'acide adipique, qui pèse 19,7 g, est ensuite envoyée dans le réservoir 72 de stockage du mélange cyclohexanone-cyclohexanol, où elle est réunie au mélange cyclohexanone-cyclohexanol ayant subi l'élimination des hydrocarbures. Lorsque c'est avantageux, toute couche aqueuse éventuellement présente dans la chambre de stockage peut être séparée par décantation et envoyée à l'évaporateur. Le mélange final cyclohexanone-cyclohexanol contenant l'acide adipique récupéré peut être envoyé à l'unité d'oxydation à l'acide nitrique lorsque c'est nécessaire.

Il y a lieu de noter les caractéristiques économiques de récupération du solvant du procédé tel qu'il a été décrit. Au système 29 de récupération du solvant, sont renvoyés la tête de distillation de la déshydratation azéotropique (4,8 g), la liqueur-mère de filtration (21 cm³) et le 2-nitropropane distillé à partir de la solution d'acide adipique (19,7 g) dans la colonne 50. Les matières récupérables non volatiles sont séparées du solvant et sont soit brûlées, soit récupérées si elles présentent de la valeur. Le 2-nitropropane pesant 7,9 g est extrait et purifié pour réemploi.

Exemple 2. --- Dans un récipient équipé pour la distillation sous vide, on place 500 parties d'un extrait aqueux obtenu à partir d'une extraction à contre-courant à un seul étage du produit d'oxydation du cyclohexane provenant de la chambre d'oxydation de l'exemple précédent. On trouve, par analyse, que l'extrait aqueux contient 75 parties d'acide adipique ou d'acide adipique potentiel sous forme estérifiée. On réduit le volume de l'extrait aqueux à 190 parties en éliminant 310 parties par distillation à une température de 80° et sous une pression de 200 mm de mercure. On ajoute au résidu évaporé 90 parties de nitrométhane. On élimine 15 parties d'eau du mélange résultant, en soumettant ce mélange à une température de 90° sous une pression de 200 mm de mercure. On refroidit à 25° la matière évaporée se trouvant dans le récipient, et on la laisse reposer jusqu'à ce que l'acide adipique se précipite. On détermine que l'on a recueilli 63 parties d'acide adipique; en d'autres termes, on a recueilli 83 % de l'acide adipique se trouvant dans l'extrait aqueux.

Exemple 3. — En procédant comme à l'exemple précédent, on utilise du nitro-éthane au lieu du nitrométhane. On récupère 62 parties d'acide adipique.

Quand on recommence, comme à l'exemple 2,

avec d'autres des solvants spécifiés, on obtient des résultats similaires. Par exemple, le nitrométhane peut être remplacé par le 1-nitropropane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, des mélanges de solvants appropriés, etc., pour obtenir une récupération efficace d'acide adipique.

Le procédé, objet de l'invention, remédie aux inconvenients économiques sérieux des procédés actuels de raffinage des mélanges bruts cyclohexanone-cyclohexanol, en réduisant la perte d'acide adipique en puissance. Des expériences et des analyses, concernant le fonctionnement d'installations réelles, montrent que les pertes usuelles de 14-19 % d'acide adipique et d'acide adipique potentiel, subies au raffinage, peuvent être réduites à un chiffre aussi faible que 1 % par emploi du procédé de récupération de l'acide adipique de cette invention pour améliorer la quantité du mélange brut cyclohexanone-cyclohexanol et pour augmenter le rendement total en acide adipique.

Un autre facteur qui contribue au succès de l'invention, et qui augmente encore la quantité d'acide adipique récupérée, est l'hydrolyse des esters d'acide adipique présents dans l'effluent. L'hydrolyse est favorablement influencée comme on l'a indiqué ci-dessus, et il en résulte une augmentation de la quantité d'acide adipique récupérée dépendant de la proportion d'esters dans l'effluent. Cette augmentation ne serait pas possible si l'acide adipique était cristallisé directement à partir de l'effluent à l'état sec.

La proportion d'acide adipique, présent dans l'effluent, varie avec le pourcentage de conversion du cyclohexane en mélange cyclohexanone-cyclohexanol et en acide adipique.

Du fait que la cristallisation de l'acide adipique se produit à partir d'une concentration en acide adipique relativement forte, un appareillage, de dimensions relativement faibles, est nécessaire pour manipuler l'acide adipique produit par l'oxydation du cyclohexane. Un autre avantage du procédé de l'invention résulte de la possibilité de conserver l'extrait aqueux, de sorte que la cristallisation à partir du 2-nitro-propane ou d'un solvant analogue peut être arrêtée lorsque c'est nécessaire, sans perte d'acide adipique ou arrêt de la production de cyclohexanone et cyclohexanol.

Les opérations d'extraction utilisées dans l'invention sont plus faciles à contrôler et présentent moins de difficultés mécaniques que les procédés continus par cristallisation, et ceci est particulièrement vrai pour les débits importants que l'on rencontre dans la séparation de l'acide adipique de l'effluent de la chambre d'oxydation du cyclohexane. L'extraction aqueuse augmente aussi la qualité du mélange brut cyclohexanone-cyclohexanol, en éliminant une partie des matières étrangères à point d'ébullition élevé, ainsi que les impuretés

d'oxydation solubles dans l'eau. Le mélange cyclohexanone-cyclohexanol, ainsi purifié, contient moins de progéniteurs de l'acide succinique. L'augmentation de qualité du mélange brut cyclohexanone-cyclohexanol, résultant du procédé de récupération de l'acide adipique de cette invention, peut être suffisante pour supprimer la nécessité d'une opération de raffinage du mélange cyclohexanone-cyclohexanol.

Il va de soi que des modifications peuvent être apportées aux modes de réalisation qui viennent d'être décrits, notamment par substitution de moyens techniques équivalents sans que l'on sorte pour cela du cadre de la présente invention.

RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Un procédé de séparation et de récupération, sous forme d'acide adipique de l'acide adipique et des esters de l'acide adipique contenus dans le produit de réaction de l'oxydation du cyclohexane, principalement en cyclohexanone et cyclohexanol au moyen d'un gaz contenant de l'oxygène moléculaire, procédé qui consiste à amener ce produit de réaction en contact intime avec de l'eau, de sorte que les esters d'acide adipique qui s'y trouvent sont hydrolysés en acide adipique et que l'acide adipique ainsi produit, ainsi que l'acide adipique libre, sont extraits du produit de réaction, à séparer l'extrait aqueux contenant l'acide adipique de la phase organique contenant principalement de la cyclohexanone, du cyclohexanol et du cyclohexane, à soumettre l'extrait aqueux séparé à une évaporation pour réduire sa teneur en eau, à dissoudre l'extrait évaporé dans un solvant organique capable de former avec l'eau un azéotrope à bas point d'ébullition, à soumettre l'extrait évaporé résultant à une distillation azéotropique pour réduire sa teneur en eau, à précipiter sélectivement l'acide adipique du résidu de la distillation azéotropique en abaissant la température de ce résidu, et à séparer ensuite de la liqueur-mère l'acide adipique précipité sous forme de cristaux.

2° Des modes d'exécution présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. On poursuit la distillation azéotropique jusqu'à ce que la teneur en eau de l'extrait évaporé soit inférieure à 3 % en poids;

b. On effectue l'extraction aqueuse du produit de réaction de l'oxydation du cyclohexane à une température dans l'intervalle de 30 à 200°;

c. La mise en contact avec l'eau du produit de la réaction d'oxydation du cyclohexane s'effectue par une extraction continue à contre-courant et à plusieurs étages, cette extraction comportant au moins deux étages;

d. Le solvant organique est le 2-nitro-propane, le nitrométhane, le nitro-éthane, le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone;

e. La température du premier étage de l'extraction continue à contre-courant et à plusieurs étages est comprise dans l'intervalle entre 120 et 165°;

f. La température des étages suivants de l'extraction continue à contre-courant et à plusieurs étages est inférieure à celle du premier étage, mais supérieure à -40°;

g. On soumet l'extrait aqueux à une pression réduite de 100-400 mm de mercure et à une tem-

pérature inférieure à 90°, de manière à réduire la teneur en eau à moins de 5 % en poids;

h. On effectue la distillation azéotropique sous une pression comprise entre 100 et 760 mm de mercure et à une température inférieure à 100°;

i. On effectue la précipitation de l'acide adipique à une température de 30-40°.

Société dite :
THE CHEMSTRAND CORPORATION

Par procuration :
J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)

N. 1.266.886

Société dite :
The Chemstrand Corporation

PL. unique



